

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-027626

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C04B 35/495
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 08-178872

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.07.1996

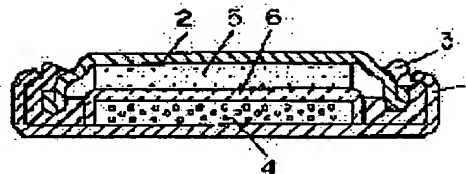
(72)Inventor : NAKANISHI MAKOTO
KOSHIBA NOBUHARU

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge/discharge cycle life property by using organic solvent electrolyte formed with lithium salt dissolved therein, lithium transition metal oxide as positive electrode active material and lithium titanium oxide as negative electrode active material.

SOLUTION: In a secondary battery, organic solvent electrolyte formed with lithium salt dissolved therein is used and lithium transition metal oxide containing active lithium ions is used as positive electrode 4 active material. As negative electrode 5 active material, lithium oxide represented by $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ is used. In this case, the real capacity rate of lithium titanium oxide to lithium transition metal oxide is 0.5 or less. As the positive electrode 4 active material, lithium cobalt oxide, lithium nickel oxide or lithium manganese oxide is used. In this way, the breakage of the crystal structure of the positive electrode 4 active material is prevented and the decomposition of the organic solvent electrolyte during charge is prevented. Charge/discharge cycle life property is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-27626

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
C 0 4 B 35/495			4/02	C
H 0 1 M 4/02			4/58	
4/58			C 0 4 B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-178872

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月 9 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 中西 ▲まこと▼

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

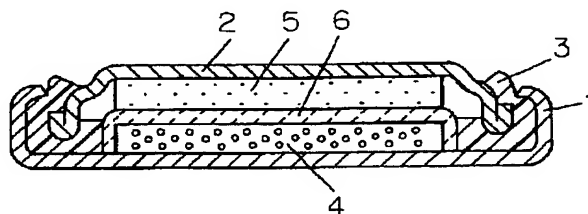
(57) 【要約】

【課題】 正極活物質に用いた金属酸化物の結晶構造が充放電時に破壊されること、および充電中に有機溶媒電解液が分解されることを防止する。

【解決手段】 正極 4 の活物質としてリチウム遷移金属酸化物 (LiAxBi-xO_2) を用い、負極 5 の活物質としてリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) を用い、正極 4 の活物質の実容量に対する負極 5 の活物質の実容量の比率を 0.5 以下とする。

4 正極

5 負極



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液を用い、活性なりチウムイオンを含有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とし、化学式が $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ で表されるリチウムチタン酸化物を負極活物質とし、前記リチウム遷移金属酸化物の実容量に対する前記リチウムチタン酸化物の実容量の比率を 0.5 以下としたリチウム二次電池。

【請求項 2】 正極活物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物のいずれかをを用いた請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 正極活物質として、化学式が $LiAxBy_{1-x}O_2$ (A, B は金属元素 Co, Ni, Mn, Fe, V, Al, Ti) で表現されるリチウム遷移金属酸化物を用いた請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、移動用電源、バックアップ用電源等として用いることのできる充放電可能なリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス分野における技術の急速な発展により、電子機器の小型、軽量化の傾向から、ポータブル化、コードレス化が進み、その駆動用あるいはバックアップ用の電源である二次電池にも小型で、軽量で、高エネルギー密度であることが切望されている。このような要望に応える新しい二次電池として、容積エネルギー密度の高いリチウム二次電池が期待されている。

【0003】リチウム二次電池は、Ni-Cd 電池のような水溶液系の二次電池に対して、有機溶媒等の非水電解液を用いた電池であり、電解液の分解される電圧が高く、また水溶液系の二次電池よりも高い起電力を得ることができ、電池の高エネルギー密度化を達成することができる。また、リチウム二次電池は電解液の安定電位領域が広いため、正極および負極の材料として幅広い物質を選択することができる。

【0004】リチウム二次電池の高エネルギー密度化を達成することのみを目的とするならば、負極に金属リチウムを用いることが最も有効であるが、充放電を繰り返すと負極上でデンドライトと呼ばれるリチウムの樹枝状結晶が析出する。そして、このリチウムの樹枝状結晶によって正極と負極とが短絡するという問題があった。これらの解決策として、負極および正極の活物質にリチウムイオンを吸蔵、放出することができる金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が研究開発され、提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】金属酸化物を正極の活

物質に用いた従来のリチウムイオン二次電池にあっては、正極でリチウムイオンの吸蔵、放出が繰り返されると、活物質の結晶構造が破壊されることがあり、また、電池充電時には正極電位が上昇して電解液が分解され、そして、これらに起因して電池の充放電容量が低下するという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために、本発明のリチウム二次電池にあっては、正極活物質に活性なりチウムイオンを含有するリチウム遷移金属酸化物を用い、負極活物質にリチウムチタン酸化物 ($Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$) を用い、正極活物質の実容量に対する負極活物質の実容量の比率を 0.5 以下にすることとしている。

【0007】そして、正極活物質の結晶構造は、充放電をする時に著しく破壊されることを防止することができるように、充電中に有機溶媒電解液が分解されることを防止して充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液を用い、活性なりチウムイオンを含有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とし、化学式が $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ で表されるリチウムチタン酸化物を負極活物質とし、前記リチウム遷移金属酸化物の実容量に対する前記リチウムチタン酸化物の実容量の比率を 0.5 以下としたものである。

【0009】また、正極活物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物のいずれかをを用いることができる。

【0010】さらに、正極活物質として、化学式が $LiAxBy_{1-x}O_2$ (A, B は金属元素 Co, Ni, Mn, Fe, V, Al, Ti) で表現されるリチウム遷移金属酸化物を用いると効果的である。

【0011】このような電池系においては、充電時に、正極のリチウム遷移金属酸化物中のリチウムイオンが電解液中に溶け込み、電解液中のリチウムイオンが移動して負極のリチウムチタン酸化物に吸蔵され、放電時には、この逆の移動反応が起こり、電圧が 2.5V の電池を得ることができる。

【0012】負極活物質であるリチウムチタン酸化物は、化学量論的には 1 電子還元をすることができ、およそ 160mAh/g の充放電容量を有しており、充放電を繰り返した時の容量低下も非常に小さく充放電電位は平坦となる。

【0013】また、正極の活物質であるリチウム遷移金属酸化物の実容量に対する負極の活物質であるリチウムチタン酸化物の実容量の割合を 0.5 以下とすることにより、リチウム遷移金属酸化物が過充電されることを防止することができる。そして、充電時に、リチウム遷移

金属酸化物からリチウムイオンが脱離し過ぎることを阻止してリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造の破壊を防止することができ、電池の充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0014】また、電池を充電状態にした場合でも、正極側の電位が上昇する前に負極側の電位が降下するため、正極側での電解液の分解反応を抑制することができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1ないし図3を参照しながら説明する。

【0016】図1に本発明の実施例におけるコイン形リチウム二次電池の断面図を示し、図1において、1は正極端子を兼ねる正極ケース、2は負極端子を兼ねる封口板、3は正極ケース1と封口板2とを絶縁するポリプロピレン樹脂製のガスケット、4は正極、5は負極、6はポリプロピレン樹脂製の不織布からなるセパレータである。

【0017】正極4は炭酸リチウム (Li_2CO_3) と四酸化三コバルト (Co_3O_4) を混合し、これらを空気中において900℃で焼成したリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) を活物質としている。負極5は水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と酸化チタン (TiO_2) を混合し、これらを酸素雰囲気下において900℃で熱処理して得たリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) を活物質としている。

【0018】そして、リチウムコバルト酸化物 (LiCo *

* oO_2) とリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) とを各々88重量部ずつ採量し、それぞれに導電材としてカーボンブラックを4重量部、バインダーとしてフッソ樹脂を8重量部添加して混練し、次いで各混練物をペレット状に加圧成型して200℃の高温乾燥により脱水処理したものを正極4、負極5として用いた。

【0019】また、電解液はプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、1,2-ジメトキシエタン (DME) を容積比1:1:2に混合した溶媒に、溶質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1モル/リットルの濃度で溶解させたものであり、正極4、負極5およびセパレータ6に含浸させて用いた。なお、コイン形リチウム二次電池の寸法は外径23mm、総高3mmとした。

【0020】そして、リチウムコバルト酸化物に対するリチウムチタン酸化物の充填比率を表1に示したように変えて作成したコイン形リチウム二次電池を電池A、B、C、Dとした。ここで、リチウムコバルト酸化物の Li/Li^+ に対する3.5V以上4.5V以下の実容量は約200mAh/g、リチウムチタン酸化物の Li/Li^+ に対する1.0V以上3.5V以下の実容量は約160mAh/gであり、以下に説明するように、前者の実容量に対する後者の実容量の比率は、0.5以下が好ましい。

【0021】

【表1】

電池	リチウムコバルト 酸化物の充填量 (mg)	リチウムチタン 酸化物の充填量 (mg)	リチウムチタン酸化物の リチウムコバルト酸化物 に対する実容量比
A	500	625	1.00
B	500	469	0.75
C	500	313	0.50
D	500	156	0.25

【0022】次にこれらの電池A、B、C、Dを用いて充放電サイクル寿命特性を試験した結果は、図2に示す

通りである。

【0023】ここで、充放電サイクル寿命試験の条件

5

は、20℃において充放電電流1mA、充電終止電圧3V、放電終止電圧1Vとした。

【0024】図2に示すように、電池Aは初期から、電池Bは25サイクルを越えた付近から容量が低下したが、電池C、Dでは容量低下がほとんど見られなかった。

【0025】次いで、電池A～Dについて40℃において電圧3Vを印加した状態で30日間保存した後、電流1mAで終止電圧1Vまで放電した際の保存前後の放電容量の維持率を試験した結果は図3に示す通りである。

【0026】図3に示すように、電池A、Bでは初期の放電容量に対する充電保存後の放電容量の割合は小さくなったが、電池C、Dでは保存後の容量低下はほとんど見られなかった。

【0027】これらの結果から、リチウムコバルト酸化物に対するリチウムチタン酸化物の実容量比率は0.5未満とすることが好ましい。

【0028】なお、本実施例では、リチウム遷移金属酸化物として、リチウムコバルト酸化物を用いたが、他にリチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄酸化物のように化学式が $LiAxByO$ (A, Bは金属元素Co, Ni, Mn, Fe, V, Al, Ti)で表現されるリチウム遷移金属酸化物を用いた場合も同様の結果が得られる。

【0029】また、有機溶媒電解液の溶質には六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)を用いたが、他のリチウム塩、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、ホウフ化リチウム($LiBF_4$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム($LiCF_3SO_3$)、トリフルオロスルホンイミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)_2$)、リチウムヒスペンタフルオロエタンスルホンイミド($LiN(C_2F_5SO_2)_2$)等を用いた場合でも同様の効果が見られた。

【0030】また、有機溶媒電解液の溶媒にはプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(E

6

C)、1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合物を用いたが、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 γ -ブチラクトン(GBL)、ジエチレンカーボネート(DEC)、ジエチルエーテル(DEE)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)等を単独あるいはこれらの混合物を用いた場合も同様の効果が得られる。また、リチウム塩を溶解した有機溶媒電解液の代わりとして、リチウムイオンを伝導することのできる固体電解質を用いても同様の効果が得られる。また、電池形状として、実施例においてはコイン形を選んだが、円筒形や角形等にも適用できるものである。

【0031】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、以上説明したように、正極活物質にリチウム遷移金属酸化物、負極活物質にリチウムチタン酸化物($Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$)を用いるとともに、リチウム遷移金属酸化物の実容量に対するリチウムチタン酸化物の実容量の比率を0.5以下とした形態で実施されているので、正極活物質の結晶構造が破壊するのと充電時に有機溶媒電解液が分解するのを防止することができ、充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン形リチウム二次電池の断面図

【図2】同コイン形リチウム二次電池の充放電サイクル寿命特性を示す線図

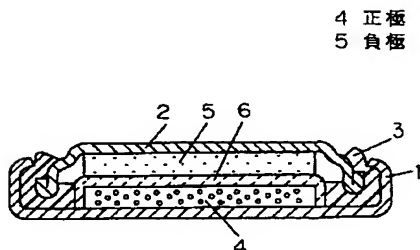
【図3】同コイン形リチウム二次電池の充電保存後の容量劣化状態を示す線図

【符号の説明】

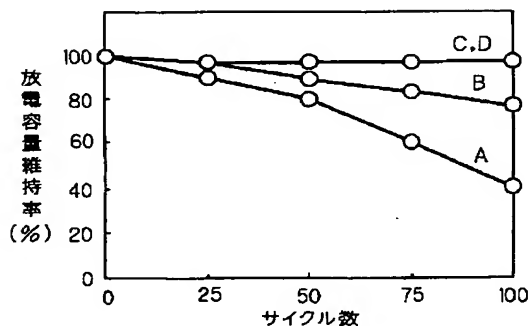
4 正極

5 負極

【図1】



【図2】



【図3】

